

高转化率 E-SBR1500 生胶和硫化胶的性能研究

凌 琅 刘银城 罗 碩* 焦书科

(北京化工大学 100029)

摘要 对用高活性引发体系在较短聚合周期(9~11h)内合成的高转化率(70%)E-SBR1500 生胶的门尼粘度、凝胶含量、结合苯乙烯含量、分子量分布、组成分布和微观结构等基本特性参数和硫化胶的物性进行了试验研究。结果表明:生胶的各项特性指标和硫化胶物性均达到了 60%转化率的我国吉化和日本 JSR 胶样的实测值水平。

关键词 乳聚丁苯橡胶, 门尼粘度, 分子量分布, 微观结构

在乳聚丁苯橡胶的几十年生产中, 单体转化率一直控制在 60%。为了强化生产, 减少单体循环量, 降低能耗, 从 70 年代初开始, 日本、美国、前苏联、加拿大等都致力于提高转化率的开发研究工作, 先后将转化率提高到 65%—70%^[1~4]。我们在深入消化吸收引进装置的基础上, 选用“对-menthane 过氧化氢-甲醛次硫酸钠-乙二胺四乙酸铁钠盐”高活性引发体系, 采取分子量调节剂分次加入的方式, 使聚合周期缩短至 9—11h, 单体总转化率达到 70%±2%。为考察所合成的 70%转化率的丁苯橡胶的基本特性和性能, 本文对表征其特性的门尼粘度、凝胶含量、结合苯乙烯含量、分子量分布、组成分布和微观结构等参数和硫化胶的物性进行了试验研究。

1 实验部分

原料、配方、聚合、后处理及部分测试见参考文献^[5]。

2 结果与讨论

2.1 E-SBR1500 生胶的基本特性

2.1.1 门尼粘度和特性粘度

门尼粘度 $ML(1+4)100^{\circ}\text{C}$ 是合成橡胶

厂控制生胶质量的重要指标之一, 它与聚合物的分子量及其分布、支化和凝胶含量等有关^[6], 并与产品的性能密切相关。特性粘度 $[\eta]$ 是表征粘均分子量的参数, 在其它参数不变时, 它直接影响 $ML(1+4)100^{\circ}\text{C}$ 值。

我们采用日本上岛株式会社制造的门尼机按 GB1232—82 方法测定门尼粘度; 特性粘度用乌氏粘度计于 $(30 \pm 0.1)^{\circ}\text{C}$ 甲苯中测定, 按一点法公式计算, 结果见表 1。本实验所测胶样 1—6 号转化率均在 $70\% \pm 2\%$ 范围内, 对比样 JSR 或吉化样转化率为 60%, 下同。从表 1 可见, 门尼粘度均在合格范围内, 其值和特性粘度与 JSR 胶样都很接近。

2.1.2 凝胶含量

生胶中凝胶的存在不仅影响橡胶的加工性能, 而且还影响硫化胶的物性。凝胶含量的多少表示共聚物中产生支化、交联大分子的多少, 凝胶含量过多会使橡胶质量下降。

测定凝胶含量的方法很多, 我们采用不锈钢吊网法(120 目), 以甲苯为溶剂, 于室温下溶解 48h, 经干燥恒重后测定。配制浓度为 $0.020\text{--}0.025\text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 按增重法计算, 结果见表 1。由于采用聚合的优化合成条件, 特别是叔十二碳硫醇调节得当, 可以有效地控制产品的门尼粘度值及分子结构, 减少支化和

* 现在化工部化工建设进出口公司工作。

表 1 E-SBR1500 生胶的基本特性

特 性	胶 样							
	1	2	3	4	5	6	JSR	吉化
ML(1+4)100°C	54	52	50	51	50	53	50	54
[η], dL·g⁻¹	1.8434	1.8247	—	1.8249	—	1.9011	1.8900	—
凝胶含量, %	0.28	0.34	0.09	0.33	0.91	0.70	—	—
结合苯乙烯含量, %	23.30	23.77	23.19	23.41	—	—	23.5±1*	—
T _g , °C	-47	-47	-49	—	-48	-46	-49	-48

注: * 该数据为 JSR 公司向中国化工进出口公司提供的验收标准。

交联物的形成,因此凝胶含量均很低(小于 1%)。

2.1.3 结合苯乙烯含量和玻璃化温度

共聚物组成中苯乙烯含量上升,会导致聚合链的刚性增大,T_g 上升,从而影响产品的某些性能。

测定苯乙烯含量的方法很多,本实验采用折光指数法,主要仪器为阿贝折光仪和热压机。T_g 测定使用日本岛津产 DT-30 热分析仪,测量单元选用 DSC, 测量气氛为 N₂, 流速为 40mL·min⁻¹, 量程选用 ± 25mJ·s⁻¹, 结果见表 1。

从表 1 可以看出,E-SBR1500 生胶的结合苯乙烯含量在 23.5 左右,完全在合格范围

内,T_g 与 JSR 和吉化对比样基本相同。

2.1.4 分子量及分布和组成分布

聚合物的分子量及分布是决定产品物性和加工性能的重要因素之一。对于丁苯共聚物来说,决定其物性和加工性能的因素不仅有分子量及分布,还有组成分布。

本实验用 GPC(凝胶渗透色谱)法测定分子量及分布,用 GPC 双检仪器(示差折光仪和紫外吸收光谱仪)法测定共聚物的组成分布。所用仪器为“Waters-150 C”型凝胶色谱仪和“Model441”UV 检测器,测试条件为: 10³+10⁴+10⁵ 三柱串联, 25°C, THF(四氢呋喃)为溶剂, 浓度为 1.5mg·mL⁻¹。试验结果见表 2 和附图。

表 2 E-SBR1500 胶样的分子量及分布

项 目	胶 样					
	1	2	4	6	JSR	吉化
M _n × 10 ⁻⁵	0.8459	0.9356	1.1415	1.1111	1.1111	0.7638
M _w × 10 ⁻⁵	3.5318	3.2332	3.2166	3.0889	3.4949	3.0527
HI(M _w /M _n)	4.1750	3.4558	2.8200	2.7800	3.1450	3.9969

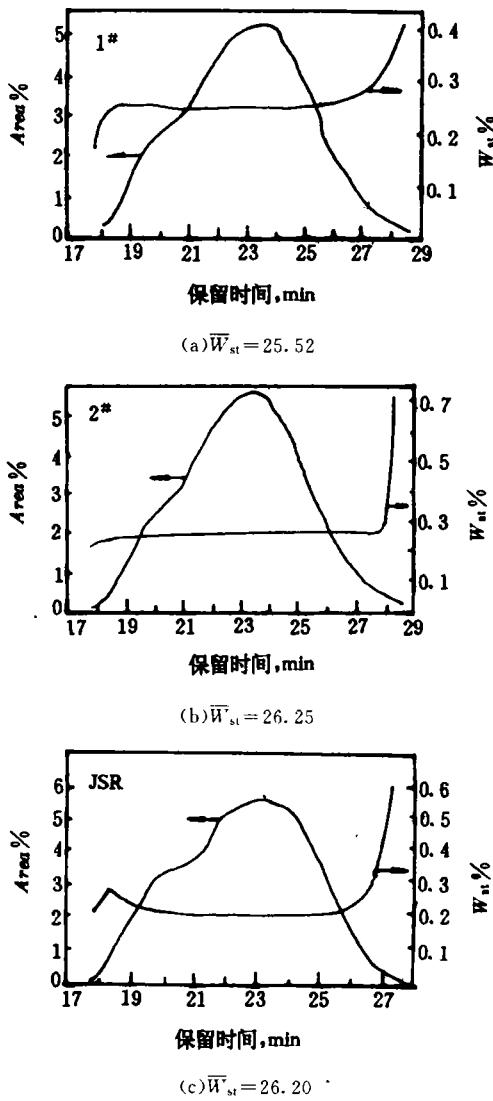
由表 2 可见,数均分子量(M_n)、重均分子量(M_w) 及分布指数(HI)虽然因胶样不同而有些波动,但与 JSR 或吉化样对比,数据都相差不大,M_n 一般在 10 万左右,M_w 一般为 30 多万,分布指数除 1 号胶样稍大些外,其余均不大。

从附图看,共聚物的分子量分布和组成分布与 JSR 类似,分子量分布在高分子量组分一端均出现肩峰,只不过不如 JSR 明显,组成分布在保留时间为 18—27min 之间几乎

相同(呈直线),并接近共聚物的平均组成。但是较用折光指数法测得的结合苯乙烯含量要稍高一些,这与试样后处理条件,特别是测试时未除尽苯乙烯均聚物有关。这样在组成分布图上低分子量组分一端均聚苯乙烯含量较多,从而导致苯乙烯含量较用折光指数法要稍高一些。

2.1.5 微观结构

丁苯共聚物中的丁二烯链段由于有双键存在,故有顺、反之分,又根据聚合时加成方



附图 E-SBR1500 的 GPC 曲线和组成分布

Area %—聚合物的相对含量; \overline{W}_{st} —
苯乙烯的重量分数

式可分为 1,4 及 1,2 加成, 因此不同的微观结构对产品的物性有不同的影响。本实验选用¹³C-NMR 光谱仪 (JEOL FX100 型) 测得 1,5 号胶样的¹³C-NMR 谱图, 计算结果示于表 3, 并列出吉化样品和文献数据以作比较。测试条件为: 溶剂 CDCl_3 , 温度 50°C, 溶液浓度 $500\text{mg} \cdot (1.5\text{mL})^{-1}$ 。

由表 3 可见, 转化率提高后, 共聚物的微观结构基本未变, 1,2-结构和 1,4-结构含量

表 3 E-SBR1500 胶样的微观结构

微观结构	胶 样			
	1	5	吉化	文献 ^[2]
1,2-结构, %	16.22	14.47	15.20	15.80
1,4-结构, %	83.78	85.53	84.80	84.10
顺式-1,4-结构	%	12.51	5.94	10.00
反式-1,4-结构	%	71.27	75.59	74.80
				71.80

与吉化胶样和文献数据均较接近, 只是 5 号胶样的顺式-1,4 和反式-1,4 结构含量相差稍大, 这可能是由于聚合时温度偏低 (3—5°C) 所致。

2.2 E-SBR1500 胶样的物理性能

E-SBR1500 胶样混炼胶性能和硫化胶物性如表 4 所示。硫化条件为 145°C × 35min。

从表 4 可以看出, 混炼胶的 $ML(1+4)$ 100°C 全部合格, 与 JSR 或吉化对比样相近。门尼焦烧时间除 3 号样接近外, 其它都比 JSR 和吉化样短。混炼胶的硫化时间除 6 号样稍短外 (说明硫化速度稍快), 其它样与 JSR 和吉化样接近。

所测 6 个胶样的硫化胶拉伸强度都比 JSR 或吉化样高, 扯断伸长率除 5 号胶样接近于 JSR 样外, 其余均稍低于 JSR 样, 而与吉化样相近, 300% 定伸应力与拉伸强度类似, 都高于 JSR 和吉化样。一般来说, 拉伸强度和 300% 定伸应力高, 则扯断伸长率有所降低, 这符合一般高分子弹性体物理机械性能的变化规律。因此可以认为本胶样的物性达到了、且某些指标还优于 JSR 或吉化对比样的实测值水平。

3 结论

上述的测试和研究表明, 采用高活性引发体系在较短聚合周期内合成的 70% 高转化率的 E-SBR1500 各项参数指标与 JSR 或吉化对比样基本相同, 其物性达到日本 JSR 或我国吉化胶样的实测值水平。

表 4 E-SBR1500 胶样的物理性能

物 性	胶 样								标 1 ¹⁾	标 2 ²⁾
	1	2	3	4	5	6	JSR	吉化		
生胶 ML(1+4)100℃	54	52	50	51	50	53	50	54	52±6	52±6
混炼胶 ML(1+4)100℃	71	75	73	73	74	74	72	75	<84	≤85
门尼焦烧(ML_1 ,120℃)										
t_5 ,min	—	—	65	60	62	58	69	67	—	—
t_{35} ,min	—	—	89	84	87	82	95	92	—	—
流变仪数据(145℃)										
t_{52} ,min	—	—	15.0	15.4	15.0	14.4	15.6	15.8	—	—
t_{90} ,min	—	—	38.0	38.8	37.8	35.6	39.6	38.0	—	—
硫化胶										
邵尔A型硬度,度	69	69	67	70	70	71	71	70	—	—
拉伸强度,MPa	26.9	27.1	26.5	27.4	27.3	26.9	25.5	25.8	26.5	22.1
扯断伸长率,%	560	523	544	556	584	540	592	544	440	≥480
300%定伸应力,MPa	15.5	15.7	13.7	13.0	13.4	13.4	11.0	12.2	13.5—	11.3—
									17.4	15.8
扯断永久变形,%	—	—	—	14	14	—	—	—	—	—

注:1)日本JSR公司向中国化工进出口公司提供的验收标准;2)国家优级品(GB8655-88)标准。

致谢 化工部北京橡胶工业研究设计院

陈鼎希、林裔珍高级工程师等为本胶样进行了硫化胶物性测试,在此表示衷心感谢。

tion of polystyrene and of butadiene-styrene copolymers prepared in emulsion systems. J. Appl. Polym. Sci., 1970;14(2):267—284

4 Uraneck C A et al. Modification of emulsion polymerization with blends of mercaptans. Rub. Chem. and Technol., 1975;48(4):728—735

5 焦书科等. 丁苯乳聚中不同引发体系的反应速度·弹性体,1993;3(2):1—2

6 戚银城等. 影响乳液丁苯橡胶门尼粘度的因素·弹性体,1992;3(2):1—5

收稿日期 1994-07-25

参考文献

- 佐伯康治. 乳化重合SBRの制造技术(2). 化学装置(日文), 1970;12(4):47—59
- 尾见信三. 乳化重合. 高分子(日文), 1976;25(10):702—705
- Uraneck C A and Burleigh J E. Molecular weight distribu-

- tion of polystyrene and of butadiene-styrene copolymers prepared in emulsion systems. J. Appl. Polym. Sci., 1970;14(2):267—284
- 4 Uraneck C A et al. Modification of emulsion polymerization with blends of mercaptans. Rub. Chem. and Technol., 1975;48(4):728—735
- 5 焦书科等. 丁苯乳聚中不同引发体系的反应速度·弹性体,1993;3(2):1—2
- 6 戚银城等. 影响乳液丁苯橡胶门尼粘度的因素·弹性体,1992;3(2):1—5

Properties of High-conversion E-SBR and Its Vulcanizate

Ling Long, Qi Yincheng, Luo Bin and Jiao Shuke

(Beijing University of Chemical Technology 100029)

Abstract The properties of high-conversion E-SBR 1500 synthesized with PMHP-SFS-EDTA·FeNa redox system in a shorter polymerization cycle were studied. The results showed that E-SBR 1500 was comparable with JSR(Japan)and Jihua(China)products in terms of properties, such as Mooney viscosity, gel content, bound styrene content, molecular weight distribution, composition profiles and micro-structure, as well as the properties of its vulcanizate.

Keywords E-SBR, Mooney viscosity, molecular weight distribution, micro-structure